

(5) Japanese Patent No. 2688293 (1997)

“WAFER SURFACE WASHING METHOD”

The following is English translation of [Claim 1] from the above-identified
5 document relevant to the present application.

[Claim 1] A wafer surface washing method, wherein a surface of a wafer is washed
with solution of ammoniac water, hydrogen peroxide water and pure water and
thereafter the wafer is washed with diluted hydrochloric acid made from hydrochloric
10 acid of 33-38% concentration with pure water added in a volume ratio of 10-10000.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2688293号

(45)発行日 平成9年(1997)12月8日

(24)登録日 平成9年(1997)8月22日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L

請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-59533	(73)特許権者	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22)出願日	平成3年(1991)3月1日	(73)特許権者	000228925 三菱マテリアルシリコン株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(65)公開番号	特開平4-274324	(72)発明者	長田 達弥 東京都千代田区岩本町3丁目8番16号 日本シリコン株式会社内
(43)公開日	平成4年(1992)9月30日	(72)発明者	吉見 年弘 東京都千代田区岩本町3丁目8番16号 日本シリコン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)
		審査官	中西 一友

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウェーハの表面洗浄方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニア水と過酸化水素水と純水とを混合してなる混合液を用いてウェーハの表面を洗浄後、さらに濃度33～38%の塩酸に対して純水を体積比で10～10000の割合で混合した希薄塩酸でウェーハを洗浄することを特徴とするウェーハの表面洗浄方法。

【請求項2】 前記希薄塩酸によりウェーハを洗浄後、この洗浄後の希薄塩酸を濾過して、希薄塩酸内に含まれる0.20μm以上の粒子数を10個以下に抑えた後、この希薄塩酸を循環させて再びウェーハの洗浄に用いることを特徴とする請求項1記載のウェーハの表面洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体Siウェーハの

2

洗浄方法に係り、特にウェーハの表面清浄度を向上することができる洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体デバイスの集積度が向上しパターン寸法が小さくなるに従って、Siウェーハ基板の表面清浄度を一層向上させることが必要となっている。

【0003】 従来、Siウェーハ基板の洗浄方法は、ウェーハ表面に付着した汚染物質を、各種薬液が入れられた多数の洗浄槽を順次通過させることにより除去する、いわゆるRCA洗浄法と呼ばれるウェット洗浄法が一般的に採られている。

【0004】 前記ウェット洗浄法の最終薬液洗浄工程として、シリコンウェーハ表面上の有機物およびパーティクル(大部分がシリコンの破砕粒子)の除去を目的とす

る洗浄（SC-1洗浄）がある。この洗浄は、濃度28%のアンモニア水と、濃度30%の過酸化水素水と、純水とを次の体積比で混合してなるアンモニア系の薬液を用いて行うものである。

$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$

【0005】ところで、前記洗浄においては、アンモニア水および過酸化水素水中にごく微量（数ppb）ではあるが、アルミニウムや重金属不純物が含まれており、この金属不純物が洗浄後にウェーハ表面に不可避免的に残留してしまうという不満があった。

【0006】これらの不純物はサブミクロンのパターン寸法を有するLSIにおいては問題となるため、これらの不純物の除去のために、前記のアンモニア系の薬液による洗浄と、フッ酸による自然酸化膜ごと不純物を除去する方法と、塩酸と過酸化水素水と純水とを混合してなる塩酸系の薬液（ $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 5 : 1 : 1$ ）を用いた洗浄（SC-2洗浄）が組み合わされて行われてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記の方法において、フッ酸による自然酸化膜の除去はパーティクルを吸着することが知られ、塩酸と過酸化水素水と純水とを混合してなる塩酸系の薬液（ $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 5 : 1 : 1$ ）を用いた洗浄は、金属イオンの除去に効果があるものの、パーティクル除去効果は無く、通常はSC-1洗浄の前に行われるという公知の事実があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等が、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、次のような知見を見出すに至った。

【0009】すなわち、本発明者らは、SC-1洗浄後に希薄塩酸洗浄をすることによって、ウェーハ表面の金属レベルを低減できると共に表面のパーティクルレベルを悪化させない効果を見いだした。

【0010】さらに、SC-1洗浄後に行う希薄塩酸洗浄は、濃度33～38%の塩酸に対して純水を体積比で10～10000の割合で混合した非常に希薄な塩酸を用いると有効であることを見いだした。

【0011】本発明者らは、この理由について以下のように推察している。すなわち、SC-1洗浄でウェーハ表面に付着する金属は、洗浄液から入るAlが主であるため希薄溶液でも容易に除去でき、また表面は親水性の自然酸化膜に覆われているためパーティクルレベルを悪化させない。

【0012】本発明は上記の知見に基づいてなされたものであり、請求項1記載のウェーハの表面洗浄方法では、アンモニア水と過酸化水素水と純水とを混合してなる混合液を用いてウェーハの表面を洗浄後、さらに濃度33～38%の塩酸に対して純水を体積比で10～10

000の割合で混合した希薄塩酸でウェーハを洗浄することを特徴とするものである。

【0013】請求項2のウェーハの表面洗浄方法では、希薄塩酸によりウェーハを洗浄後、この洗浄後の希薄塩酸を濾過して、希薄塩酸内に含まれる0.20μm以上の粒子数を10個以下に抑えた後、この希薄塩酸を循環させて再びウェーハの洗浄に用いることを特徴とするものである。

【0014】ここで請求項1のウェーハの表面洗浄方法において、純水と塩酸とを前述のような体積比で混合したのは、純水の体積比が前述の範囲より大きいと金属イオン除去の効果が小さくなり過ぎ、逆に前述の範囲より小さいと基板表面のパーティクルレベルが悪化し過ぎるためである。

【0015】また請求項2のウェーハの表面洗浄方法において、希薄塩酸内に含まれる0.20μm以上の粒子数を10個以下に抑えたのは、0.20μm以上の粒子（パーティクル）数が10個を越えると、基板表面にこのパーティクルが付着してパーティクルレベルが悪化し過ぎるためである。希薄塩酸のパーティクルレベルを0.20μm以上の粒子数10個以下に抑えるためには、精密濾過を行うことが望ましい。

【0016】

【実施例】以下、図面を参照して本発明のウェーハの表面洗浄方法について詳しく説明する。

【0017】（実施例）図1は本発明のウェーハの表面洗浄方法の一実施例を示す工程図である。この方法では、まず、① 濃度27～31%のアンモニア水と、濃度29～33%の過酸化水素水と、純水とを体積比で1：1：5の割合で混合した洗浄液を用いて、80℃の温度で10分間Siウェーハ基板を洗浄する。（SC-1洗浄）② 次いで、このSiウェーハ基板を純水によりリンスし、③ さらに、濃度33～38%の塩酸に対して純水を体積比で10～10000の割合で混合した洗浄液を用いて洗浄する。ここで、前記希薄塩酸は、循環濾過を施して0.20μm以上の粒子数を10個に抑えたパーティクルレベルにしたものを用いた。④ 次いで純水で洗浄した後、⑤ 乾燥処理を施した。

【0018】このウェーハの表面洗浄方法では、SC-1洗浄後に前述のような組成の希薄塩酸処理を施しているため、SC-1洗浄後のパーティクルレベルを低下させることなしに表面金属を除去することができる。

【0019】（実験例1）図2にSiウェーハ基板表面に付着している金属レベルとパーティクルレベル（0.30μm以上）のHCl/H₂O濃度比依存性について示す。

【0020】図中、丸印は本発明の洗浄方法によって洗浄した後の基板表面に付着している金属レベルであり、三角印は同基板表面のパーティクルレベルを示したものである。また、図中黒丸印は、従来のSC-2洗浄のよ

うに塩酸と純水と過酸化水素水を含んでいる洗浄液を用いた場合の表面金属レベルを示したものである(比較例1)。さらに、黒四角印で示されたものは希薄塩酸処理を行わずにSC-1洗浄のみを施した基板表面の金属レベルを示したものである(比較例2)。

【0021】図2により、本発明で規定した範囲の希薄塩酸により洗浄を施したウェーハ表面の金属レベルは、SC-1洗浄のみを施したウェーハ表面の金属レベル(比較例2)より低下すること、および本発明の範囲内では、 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 濃度比に依存せず金属レベルがほぼ一定であることが判明した。さらに、従来のSC-2洗浄のように過酸化水素水を含んでいる洗浄液を用いた場合よりも、本発明で規定している希薄塩酸洗浄液の方がウェーハ表面の金属レベルが低いことが判明した。

【0022】また、図2において、本発明での規定した範囲の希薄塩酸により洗浄を施したウェーハ表面のパーティクルレベルは、 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 濃度比が増加するに従って悪化することが分かった。

【0023】(実験例2)本発明の洗浄方法を施した後と、比較例としてSC-1洗浄のみを施した後の基板表面に付着している各金属の相対量を比較した。図3

(A)にTXRF(全反射X線分析)を用いてウェーハ表面に付着しているFe、Ni、Cu、Znの相対量を比較した結果を、図3(B)にSIMS(2次イオン質量分析法)を用いて基板表面に付着しているNaとAlの相対量を比較した結果を示す。

【0024】これより、本発明の洗浄方法を施すことによりFe、Ni、Cu、Zn、Na、Alの金属レベルが大幅に減少することが分かった。

【0025】また、SIMSによる測定結果より、比較例の洗浄方法を施した後のAlレベル、 $1 \sim 0.7 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^2$ に対し、本発明の洗浄方法を施した後のAlレベルは、 $8 \sim 6 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ と大幅に減少することが判明した。

【0026】(実験例3)図4にHe-Neレーザを用いて、本発明の洗浄方法を施した後と希薄塩酸処理のない比較例の洗浄方法を施した後の基板表面のパーティクルレベルを測定した結果について示す。

【0027】この図により本発明の洗浄方法を施した後のパーティクルレベルは、希薄塩酸処理を施していない比較例の洗浄方法を施したパーティクルレベルとほぼ同等であり、希薄塩酸処理によりパーティクルレベルが悪

化しないことが判明した。

【0028】(実験例4)実施例の洗浄工程を施した基板と、比較例としてSC-1洗浄のみを施した基板とを用意し、くもり評価加速試験を行った。試験条件は、常温から70℃まで昇温後、70℃で5分間保持、5℃まで降温、5℃で1時間保持を1サイクルとし、3サイクル行った。この結果、実施例、比較例の洗浄品共に差異は認められなかった。

【0029】また、CZ法により形成しP型で <100 方位のウェーハ(抵抗 $8.5 \sim 11.5 \Omega$)を2枚用意し、一方に実施例の洗浄工程を施し、他方に比較例の洗浄工程を施して耐圧試験を行った。この結果、実施例の処理を行ったサンプルの耐圧は 9.26 MV/cm であり、比較例のサンプルの耐圧は 9.12 MV/cm であり、両者共に有意な差は認められなかった。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のウェーハの表面洗浄方法においては、アンモニア水と過酸化水素水と純水とを混合してなる混合液を用いてウェーハの表面を洗浄後、さらに濃度33～38%の塩酸に対して純水を体積比で10～10000の割合で混合した希薄塩酸でウェーハを洗浄することの特徴としているため、ウェーハ表面のパーティクルレベルを良好に維持すると共にウェーハ表面の金属レベルを低減することができる。

【0031】従って本発明のウェーハの表面洗浄方法によれば、パーティクルレベル、金属レベルの両方の面から基板表面の清浄度を向上させることができる。

【0032】また希薄塩酸によりウェーハを洗浄後、この洗浄後の希薄塩酸を濾過して、希薄塩酸内に含まれる $0.20 \mu\text{m}$ 以上の粒子数を10個以下に抑えた後、この希薄塩酸を循環させて再びウェーハの洗浄に用いると、希薄塩酸の有効利用ができると共に基板表面のパーティクルレベルを悪化させる心配がない。

【図面の簡単な説明】

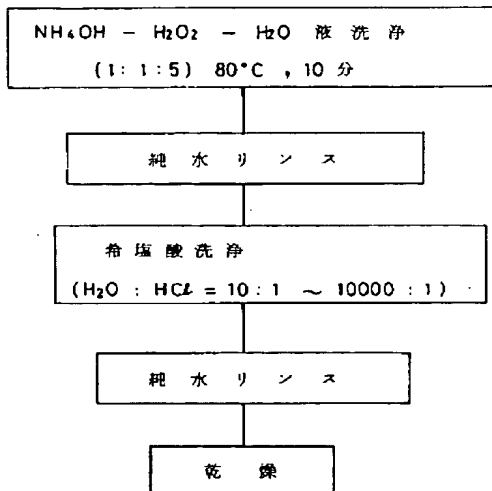
【図1】本発明のウェーハの表面洗浄方法を説明するための工程図である。

【図2】 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 濃度に対するパーティクルレベルと表面金属レベルとの関係を示すグラフである。

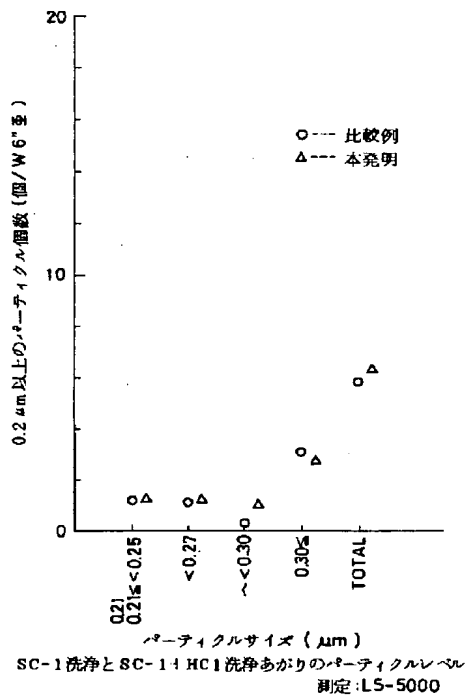
【図3】基板表面に付着している金属レベルを示すグラフである。

【図4】基板表面のパーティクルレベルを示すグラフである。

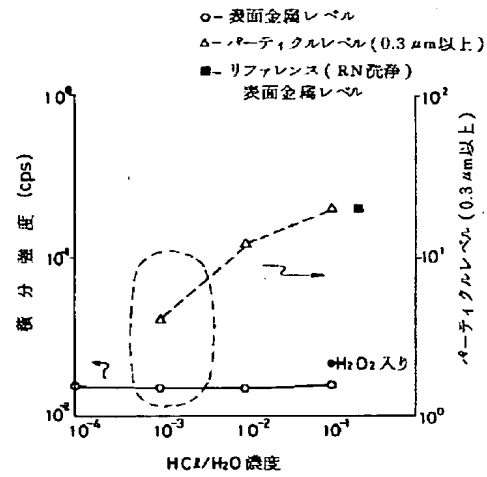
【図1】



【図4】

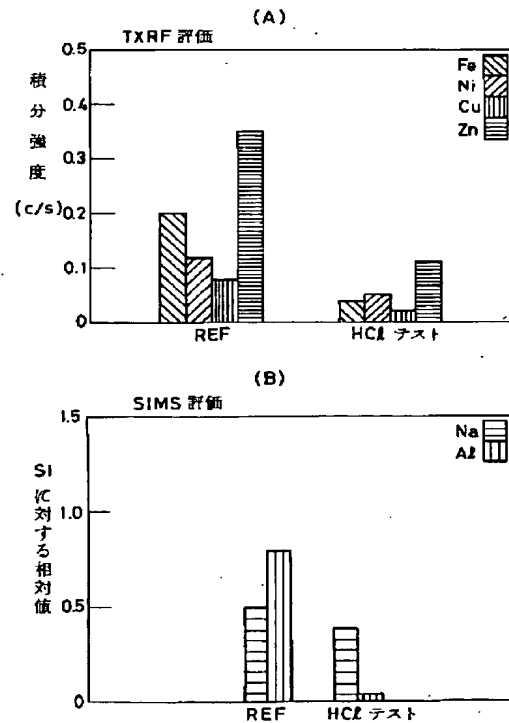


【図2】



HCl濃度とパーティクル及び表面精浄度の関係

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 磯野 光弘
東京都千代田区岩本町3丁目8番16号
日本シリコン株式会社内

(72)発明者 堀 憲治
東京都千代田区岩本町3丁目8番16号
日本シリコン株式会社内